純銅加工材の耐熱性と導電性に及ぼす遷移元素微量添加の影響*

鈴木 寿** 菅野 幹宏** 前田 貴雄***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 2 (1984), pp. 209-213

Effects of a Small Addition of Transition Elements on the Heat-Resisting and Electrical Properties of Cold-Worked Pure Copper

Hisashi Suzuki**, Motohiro Kanno** and Takao Maeda***

The half-softening temperature (T_H) and the electrical resistivity of cold-worked pure copper were studied in relation to the additional amount (up to 1000 mol ppm) of transition elements such as Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mn and Fe. The specimens were in vacuum melted, cast, homogenized at 1073 K, quenched and then cold-worked. It was found that T_H of each specimen decreased with the additional amount as small as 10-30 mol ppm and that the electrical resistivity of each specimen, in a cold-worked or annealed state, was almost the same as that of pure copper in the range of addition up to about several mol ppm. These results would be caused by the interaction between a certain impurity in pure copper and additives. Further addition increased T_H and the electrical resistivity of copper. It was shown that the material with extremely high T_H and excellent conductivity was obtainable by a trace addition of Zr or Hf of only about 170 mol ppm.

(Received June 29, 1983)

Keywords: copper, softening temperature, transition elements, impurity effect, high conductivity, recrystallization

I. 緒 言

純銅に少量の他元素を添加すると、その耐熱性や導電性に変化することはよく知られているが⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾、微量添加の場合を調べた報文は少ない。著者らは既に、無酸素銅に対して各種 b 族元素を約 600 mol ppm 以下添加した場合を検討し、In, Pb, Sn などは純銅の導電性をほとんど低下させずに、半軟化温度を著しく上昇させることを報告⁽⁸⁾した。そこで本報では既報⁽⁸⁾の結果を踏まえ、遷移元素を約 1000 mol ppm 以下微量添加した無酸素銅について、引続きその耐熱性、導電性の変化などを詳しく検討した。

II. 試料および実験方法

純度 99.996 mass% 以上の無酸素銅(主な不純物は O, S, Ag, Fe で、それぞれ <20, <6, 5, 2 mol ppm)に周期律表の第四周期に属する、Ti, V, Cr, Mn, Fe および IVa 族の Zr, Hf の計 7 種の遷移元素を、1000 ppm (以下すべて mol ppm 表示) 以内で、種々量添加した試料を真空溶解⁽⁸⁾ (0.1 Pa 以下) により調製した。その後鋳塊を約 1 mPa の真空中で 1073 K, 74 ks の均質化処理を行ない、急冷、面削、94% の冷間圧延を経て、厚さ 1.0 mm の板材とした。また

冷延途中の板材から $\phi 2.5$ mm の線材を作り、これを 1073 K, 3.6 ks の真空焼鈍、急冷後、冷間引抜きにより、 $\phi 0.5$ mm の線材(加工度、96%)を作った。一部の線材については、1073 K で 1.8 ks 真空焼鈍後急冷処理を施した。試料作製に当って急冷処理を行ったのは、Zr, Hf 添加試料などでは、徐冷すると析出を生じる⁽⁹⁾と考えられたからである。

これら板材、線材はドライアイス中に保存し、その都度 323~873 K での等時焼鈍または 473 K, 573 K での等温焼鈍に供した。焼鈍浴としては、473 K 以下ではシリコン油浴を、より高温では硝酸塩浴を用い、熱処理後、各試料について室温における微小硬さ測定(荷重 4.9 N, 時間 45 s) および四端子法による液体窒素中での電気抵抗測定を行った。その他、光学顕微鏡および TEM による組織観察などを行った。

III. 実験結果

はじめに、1.8 ks 等時焼鈍による硬さ変化の例を示す。

Fig. 1†は純銅および純銅に Ti を添加した試料についての結果である。純銅の変化は既報⁽⁸⁾とほぼ同様であり、半軟化温度(T_H)は約 435 K となる。これに対し、Ti を約

** 東京大学工学部金属材料学科 (Department of Metallurgy and Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

*** 東京大学大学院生 (Graduate Student, The University of Tokyo, Tokyo)

* 1983 年 4 月日本金属学会東京大会に一部発表

Fig.1 Hardness vs. annealing temperature curves of cold-rolled copper containing Ti. Numerals show the Ti content in mol ppm. Specimens were homogenized at 1073 K for 74 ks, quenched, cold-rolled by 94% and subsequently subjected to isochronal annealing for 1.8 ks.

Fig.2 Hardness vs. annealing temperature curves of cold-rolled copper containing Zr. Annealing time, 1.8 ks.

110 ppm 以下添加した各試料では T_H がそれよりも低くなり、13 ppm 添加試料 (以下、Ti-13 試料のように記す) の T_H は純銅よりも約 60 K 低下する。添加量がさらに増加すると T_H は上昇し、Ti-610 試料では純銅よりも T_H が約 270 K 高くなる。

Fig.2 は Zr 添加試料の結果であるが、Zr-21 試料は Ti-13 試料などと同様に、純銅よりも著しく T_H が低くなる。しかし Zr-175 試料のように添加量が多くなると、 T_H は約 820 K と著しく高くなり、それ以上の添加では T_H がほぼ一定となる。Fig.3 は V 添加の場合である。405 ppm 以下の添加で、いずれの試料も純銅より T_H が低くなり、 T_H の最大低下量は約 65 K となる。

Fig.4 は各試料の T_H を一括して示したものである。これより、いずれの元素も添加量が 10~30 ppm と極めて微量の場合は、 T_H が純銅より大幅に低下することが分かる。Lucci ら⁽⁶⁾は、純銅に Ti, Mn, Fe など約 100 ppm 以下添加すると、再結晶温度 (T_R) が 30~40 K 低下する (熱測定による) としているが、本研究では直接 T_H を測定し、その結果、他の遷移元素についてもことごとく T_H 低下を示すことが明らかとなった。すなわち Fig.4 の結果は新し

Fig.3 Hardness vs. annealing temperature curves of cold-rolled copper containing V. Annealing time, 1.8 ks.

Fig.4 Half-softening temperature (T_H) of cold-rolled copper as a function of the amount of additives.

い知見である。次に添加量が 10~30 ppm よりも増加すると、どの元素についても T_H が増加する。しかし Fe, V では T_H の増加が少なく、V では約 400 ppm の添加を行っても、純銅以下の T_H である。これに対し、Zr, Hf 添加試料では、約 170 ppm までの添加で T_H の上昇が著しく、それ以上の添加で T_H は飽和の傾向にある。Ti, Cr, Mn 添加の各試料の T_H は、上記 2 つの場合の中間に位置している。等時焼鈍の時間を 3.6 ks とすると、 T_H は全体的に約 10 K 低下するが、傾向は Fig.4 と同様であった。

Fig.5 には純銅および V, Cr, Zr 添加試料を 423 K で 1.8 ks 焼鈍した時の光顕組織例を示した。純銅は未再結晶組織中に一部再結晶粒を生じるが、V-16 試料などでは再結晶が完了している。また Cr-175 試料で再結晶領域と未再結晶領域とが混在し、Cr-705 および Zr-175 試料では全く再結晶を起こさない。すなわち組織観察結果は Fig.4 の結果とよく対応する。他の焼鈍温度の場合も、結果は Fig.4 から推定される通りとなった。

Fig.6 は 96% 加工の線材を 473 K で等温焼鈍した時の比抵抗変化の例である。純銅よりも比抵抗の変化が、Zr-21, Cr-30, V-16 試料などではより速く、Zr-63, Zr-175 試

† 試料の分析は ICP (Inductively Coupled Plasma) 分光分析によって行ったが、分析誤差は数 10 ppm までは約 5%、数 100 ppm までは約 2% であることを考慮し、組成の表示は 100 ppm 以上の場合は 5 ppm 単位とし、それ以下の場合は分析値をそのまま採用。

Fig.5 An example of optical micrographs. Cold-rolled coppers containing V, Cr and Zr were annealed at 423 K for 1.8ks.

Fig.6 Changes in electrical resistivity during annealing at 473 K. Cold-drawn copper containing V, Cr and Zr, used.

料などでより遅いのは、 T_H が前者では低く、後者ではより高いことから当然である。Cr-705 試料や V-405 試料の変化に対しては、析出の影響が入っていると考えられる(後述)。

Fig.7 には、各試料について強加工状態の比抵抗(ρ_D , 実線)と、1073 K から焼入れ後の比抵抗(ρ_Q , 破線)を添加元素量に対して示した。完全焼鈍状態の比抵抗を求めるために、加工材を低温焼鈍すると、今述べた析出の影響が入るので、本研究では ρ_Q をもって完全焼鈍状態の比抵抗とした††。 ρ_Q はどの試料においても添加量と共にほぼ直線的に増加するが、Zr 添加試料では約 200 ppm 以上で一定となる。Hf, V 添加試料ではそれぞれ約 700 ppm および 300

†† 各試料の ρ_Q を、加工材の低温焼鈍によって求められる ρ_A ⁽⁸⁾ と比べると添加量にもよるが、析出型の Zr, Hf 添加試料などでは $\rho_Q > \rho_A$ となった。ここで ρ_Q に対する焼入過剰空孔(C_v)の寄与は、1073 K からの C_v が約 10^{-5} で空孔の抵抗寄与は約 $10 \text{ n}\Omega\text{m/mol}\%$ ⁽¹⁰⁾ であるので僅少である。焼入歪の影響や内部酸化の影響も無視できることを確かめた。

ppm 以上で直線からずれるようになる。これは、これら試料の場合、1073 K における固溶限がそれぞれ上記の値にほぼ一致する⁽⁹⁾のどくに問題はない。Zr, Hf, V 以外の元素の場合は、 ρ_Q , ρ_D の直線はほぼ平行となっており、 ρ_Q 直線の傾きは、Pawlek と Reishel⁽¹¹⁾が求めた傾きよりも一般にやや大きくなっている。この理由はよく分からない。各元素の ρ_Q への寄与を既報⁽⁸⁾の b 族の場合と比べると、Mn 以外の遷移元素は b 族(とくに V_b 族)よりも純銅の比抵抗を大幅に上昇させることが確かめられた。

そこで Fig.7 における 30 ppm 以下の比抵抗変化に注目する。Fig.7 では試料数が少ないので、Ti, Zr, V の 3 元素について、

改めて各組成の試料を調製し、測定結果を Fig.8 に示した。図には Fig.7 に示した測定点(矢印)も加えた。これによると、 ρ_Q も ρ_D も元素の種類によらずほぼ同様の挙動を示し、約数 ppm までは添加量に変化しても、それらの値は純銅の値と変わらない。そしてそれ以上で比抵抗は添加量と共

Fig.7 Electrical resistivity of copper cold-drawn (ρ_D), and of copper annealed at 1073 K and then quenched after cold-drawing (ρ_Q), as a function of the amount of additives.

Fig. 8 ρ_D and ρ_Q as a function of the amount of additives (Ti, Zr and V). The data points indicated by arrows are referred to Fig. 7.

にはほぼ直線的に増加する。他の遷移元素の場合も、Fig. 7 に示した添加量 30 ppm までの各比抵抗は、Fig. 8 の各直線上にのることが確かめられた。したがって、上記の現象は 7 種の遷移元素に共通するものとなるが、このような現象は従来とも報告されたことがない。また図によると、 $(\rho_D - \rho_Q)$ の値は 30 ppm までの範囲で、純銅の値と変わらないことも分かる。

IV. 考 察

本研究では、純銅に種々の遷移元素を微量添加し、それによる純銅の耐熱性と比抵抗の変化を調べたが、いずれの元素も極微量 (10~30 ppm) 添加すると、純銅の T_H が低下し、比抵抗は約数 ppm の添加範囲で純銅の値と変わらないという結果が得られ、注目された。そこでまずこれらの現象を考察する。Lucci ら⁽⁶⁾は、純銅に Ti, Mn, Fe などを微量添加すると T_R が低下するとした (既述) が、この理由については溶質原子が“変形の中心 (Centers of deformation)”として作用し、加工による導入欠陥量が増加するためと考えた。他方 Haessner ら⁽¹²⁾は、Fe, Ni, Zr などをそれぞれ約 300 ppm 添加した銅合金単結晶を加工後焼鈍し、純銅よりも T_R の低下することを同じく熱測定で示した。そして理由は Lucci ら⁽⁶⁾とほぼ同様とした。しかし本研究によると、Fig. 8 に関して述べたように、純銅に極微量の元素を添加した場合、 $(\rho_D - \rho_Q)$ 値が純銅の値よりも大きくなるという現象は認められなかった。

次に極微量添加で比抵抗が純銅の値と変わらなかった現象について考えると、原因は極微量の添加元素により純銅中の不純物の固溶量が減少、またはそれら添加元素と純銅中の不純物が何らかの相互作用を生じたためのいずれかではないかと思われる。しかしこの詳細はここで分からない。ところで T_H の低下は 10~30 ppm の添加で観察された (既述)。そこで Fig. 8 に示した各試料について、念のため T_H 測定を行ったところ、10~30 ppm 添加試料は勿論のこと、10 ppm 以下の試料でも T_H は純銅よりも低くなった。

したがって T_H の低下は、添加元素により純銅中のある種の不純物の影響が、上記の機構によって軽減され、点欠陥や転位の回復さらには再結晶時の粒界移動などが速くなったためと考えられた。いま不純物の O に注目すると、O 量が 40~150 ppm の範囲では T_H はほとんど変化しないといわれる⁽¹³⁾ので、O と添加元素との相互作用の影響は考えにくい。 T_H に及ぼす S の影響についてはよく知られていない。いずれにしても銅中不純物と添加元素の相互作用については、とくに検討の予定である。

そこで添加量の増加による T_H の上昇を考える。既報⁽⁸⁾の結果によると、溶質原子と銅原子との原子半径差 (Δr)⁽¹⁴⁾および溶質原子の銅中での拡散係数 (D) などが大きな影響を及ぼすと考えられた。それ故に、 Δr と T_H との関係を見ると、 Δr の順序は $Mn > Ti > Cr > Fe$ となり (Zr, Hf, V の Δr は知られていない)⁽¹⁴⁾、それは T_H の順序 (Fig. 4) と一致しない。一方各元素の D の値はよく分かっていない。よって本研究で得られた T_H の順序については、今後研究の必要がある。

しかし、Zr, Hf 添加試料の T_H が著しく上昇したことについては、焼鈍中に析出を生じ、析出相 (それぞれ Cu_3Zr , Cu_7Hf_{12})⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾が転位、再結晶粒界などと強い相互作用を示したとしか考えられない。Fig. 9 には Zr-175 試料を 823

Fig. 9 Precipitate structure of Zr-175 specimen, cold-rolled and then aged at 823 K for 1.8 ks.

Fig. 10 Changes in hardness and electrical resistivity during isothermal annealing at 573 K for Zr-175 and Ti-610 specimens. D: Specimens cold-drawn, used; Q: Specimens cold-drawn, annealed at 1073 K and then quenched, used.

K, 1.8 ks 時効後の TEM 組織を示したが, 微細な析出相 (矢印) が転位線上に生じている. Fig. 10 には Zr-175 および固溶型の Ti-610 試料 (Ti, Mn 以外の全試料はそれぞれの T_H において析出型となる)⁽⁹⁾ について, 573 K で等温焼鈍した時の比抵抗変化を示した. 図中の実線は加工材について, 破線は 1073 K から急冷後の試料についての結果である. Zr 添加の加工材は焼鈍による ρ の低下が大きく, 長時間の焼鈍後には ρ_Q よりも低くなる (既述) ことが分かる.

ここで Fig. 10 によると, Zr-175 試料では 144 ks の焼鈍で ρ は $3.24 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$ (293 K) での値は $18.06 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$, 約 95% IACS) となる. そして H_v は図示の通り, 焼鈍によってほとんど変化せず, T_H も同様であることを確かめた. 焼鈍温度を 673 K とすると, 7.2 ks で約 97% IACS を示し, T_H の変化はほとんど認められなかった. Fig. 10 に関して述べた Zr-175 試料の結果は, Hf-170 試料についてもほぼ同様であった. これより, 耐熱性と導電性の優れる銅材料を得るには, 種々の遷移元素のうち Zr (Hf) の添加が最適であることが分かる. ここで Zr 添加量については, Zr 銅に関する従来の認識 (約 1000 ppm) と異なり, 約 170 ppm の微量で十分であることが示されたが, この事実も新しい知見となるであろう.

V. 結 論

高純度の無酸素銅に 7 種の遷移元素 (Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Fe) を 1000 mol ppm 以下の範囲で微量添加した希薄銅合金の加工材について, 主としてその耐熱性と導電性を検討し, 以下の結果を得た.

(1) 上記の遷移元素を 10~30 ppm と極微量添加すると, どの添加元素の場合も純銅の半軟化温度 (T_H) を低下 (最大約 65 K) させることが分かった. またどの添加元素の場合も比抵抗は数 ppm までの極微量添加の範囲で, 加工材も焼鈍材も, 純銅の値とほとんど変わらないという現象が見出され, これらの現象は, 純銅中のある種の不純物元素の影響が, 遷移元素の添加によって軽減されたことに基くと考えられた. この機構は今後検討する.

(2) 添加元素量をさらに増加させると, 添加量と共に T_H および比抵抗が増加することが示された. そして T_H は約 170 ppm までの Zr, Hf の添加に対して著しく上昇するのに対して, Fe, V の添加では T_H はほとんど上昇しない事が分かった. 比抵抗は各添加元素ともその固溶範囲内で, 加工材も焼鈍材も, 添加量と共に直線的な増加を示した.

(3) 遷移元素を添加して純銅の導電性を低下させずにその耐熱性を向上させようとするには, Zr (Hf) 添加が最適であると考えられた.

終りに, 試料調製および分析に御配慮下さった住友金属鉱山株式会社中央研究所の関係各位に感謝の意を表する. また実験に協力された北野皓嗣君に感謝する.

文 献

- (1) J.S. Smart : Trans. AIME, **52** (1943), 103.
- (2) V.A. Phillips and A. Phillips : J. Inst. Met., **8** (1952 ~ 53), 185.
- (3) S. Lundquist and S. Carlen : Erzmetall, **9** (1956), 146.
- (4) L.K. Bigelow and J.H. Chen : Met. Trans., **7B** (1976), 161.
- (5) Y.T. Hsu and B.O'Reilly : J. Met., December, (1977), 21.
- (6) A. Lucci, G. Riontino, M.C. Tabasso, M. Tamanini and G. Venturello : Acta Met., **26** (1978), 615.
- (7) 堀 茂徳, 田井英男, 片山博彰 : 日本金属学会誌, **45** (1981), 1223.
- (8) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 前田貴雄 : 日本金属学会誌, **47** (1983), 794.
- (9) M. Hansen and K. Anderko : *Constitution of Binary Alloys*, (1958), McGraw-Hill, N. Y. ; R.P. Elliot : *ibid*, First Supplement (1964) ; F.A. Shunk : *ibid*, Second Supplement, (1969).
- (10) A. Kelly and R.B. Nicholson : *Progress in Materials Science*, Pergamon Press, (1963).
- (11) F.P. Pawlek and K. Reishel : Z. Metallk., **47** (1956), 347.
- (12) F. Haessner, G. Hoschek and G. Tölg : Acta Met., **27** (1979), 1539.
- (13) D. Coutsouradis, E. Diderrich, J. Smets, G. Crocq and L. Pauwels : C. R. M., **39** (1974), 73.
- (14) H.W. King : J. Mat. Sci., **1** (1966), 79.
- (15) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 川勝一郎 : 日本金属学会誌, **30** (1969), 628.
- (16) 渡辺亮治 : 日本金属学会誌, **30** (1966), 754.